


Requested document:	<a href="#">EP0745558 click here to view the pdf document</a>
---------------------	---


## Precipitated silicas, a process for their preparation and their use in vulcanizable rubber mixtures

Patent Number:  [US5705137](#)

Publication date: 1998-01-06

Inventor(s): GOERL UDO (DE); HUNSCH ANDREA (DE); KUHLMANN ROBERT (DE); SIRAY MUSTAFA (DE); ESCH HEINZ (DE)

Applicant(s): DEGUSSA (DE)



Requested Patent:  [EP0745558](#), [A3](#), [B1](#)

Application Number: US19960655035 19960529

Priority Number(s): DE19951020126 19950601; DE19961017039 19960427

IPC Classification: C01B33/12

EC Classification: [C01B33/193](#), [C08K3/36](#), [C09C1/30](#), [C09C1/30D12](#)

Equivalents: BR9602592,  [DE19617039](#), ES2133864T, JP3037615B2,  [JP9025115](#), KR197777, PL314565, TR961046, TW420702

### Abstract

Precipitated silicas, characterized in that they have a CTAB surface area (in accordance with ASTM D 3765-92) of 200 to 400 m<sup>2</sup>/g, a DBP index (in accordance with ASTM D 2414) between 230 and 380 ml/100 g as powder and 180-250 g/100 g as granulate, a silanol group density (V2-NaOH consumption) of 20 to 30 ml and the following macropore size distribution which is typical of the surface area range involved, determined by means of Hg porosimetry (DIN 66 133) for specific pore size intervals (incremental mode of application): - CTAB surface CTAB surface CTAB surface - area range: area range: area range: - 200-250 250-300 300-400 - Pore size m<sup>2</sup>/g m<sup>2</sup>/g m<sup>2</sup>/g - interval [nm] Hg consumption in ml/g of silica - 10-20 0.27-0.49 0.35-0.50 0.32-0.42 - 20-30 0.22-0.32 0.15-0.30 0.17-0.22 - 30-40 0.15-0.21 0.12-0.17 0.12-0.15 - 40-50 0.11-0.16 0.09-0.12 0.08-0.11 - 50-60 0.08-0.12 0.06-0.10 0.06-0.09 -

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Eur päisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 745 558 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**(43) Veröffentlichungstag:  
04.12.1996 Patentblatt 1996/49(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C01B 33/193, C08K 3/36,  
C08L 21/00, C09C 1/30

(21) Anmeldenummer: 96108371.4

(22) Anmeldetag: 25.05.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FI FR GB IT LU NL(30) Priorität: 01.06.1995 DE 19520126  
27.04.1996 DE 19617039(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

- Görl, Udo, Dr.  
53332 Bornheim (DE)
- Hunsche, Andrea  
50226 Frechen (DE)
- Kuhlmann, Robert  
50374 Erftstadt (DE)
- Siray, Mustafa, Dr.  
53127 Bonn (DE)
- Esch, Heinz  
53117 Bonn (DE)

(54) **Fällungskieselsäuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung in vulkanisierbaren Kautschukmischungen**

(57) Fällungskieselsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765-92) von 200 bis 400 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Zahl (gemäß ASTM D 2414) zwischen 230 und 380 ml/100g als Pulver und 180 - 250 g/100 g als Granulat, eine Silanolgruppendifichte (V<sub>2</sub>-Verbrauch an NaOH) von 20 bis

30 ml und eine für den jeweiligen Oberflächenbereich typische, mittels Hg-Porosimetrie (DIN 66 133) zu ermittelnde Makroporengrößenverteilung für bestimmte Porengrößenintervalle (inkrementelle Auftragsweise) wie folgt aufweisen:

	Oberflächenbereich CTAB: 200-250 m <sup>2</sup> /g	Oberflächenbereich CTAB: 250-300 m <sup>2</sup> /g	Oberflächenbereich CTAB: 300-400 m <sup>2</sup> /g
Porengrößenintervall [nm]	Hg-Verbrauch ml/g Kieselsäure		
10 - 20	0,27 - 0,49	0,35 - 0,50	0,32 - 0,42
20 - 30	0,22 - 0,32	0,15 - 0,30	0,17 - 0,22
30 - 40	0,15 - 0,21	0,12 - 0,17	0,12 - 0,15
40 - 50	0,11 - 0,16	0,09 - 0,12	0,08 - 0,11
50 - 60	0,08 - 0,12	0,06 - 0,10	0,06 - 0,09

EP 0 745 558 A2

## Beschreibung

Fällungskieselsäuren werden als Verstärkerfüllstoffe in vulkanisierbaren Kautschukmischungen eingesetzt (S. Wolff, E.H. Tan: Performance of Silicas with different Surface areas in NR. Vortrag gehalten anlässlich des ACS-Mee-

5 tings, New York City, N.Y., April 1986;  
S. Wolff, R. Panenka, E.H. Tan: Reduction of Heat Generation Truck Tire Tread and Subtread Compounds. Vortrag gehalten anlässlich der International Conference on Rubber, Jamshedpur (Indien), Nov. 1986).

Als wesentlicher Parameter für die Charakterisierung einer Fällungskieselsäure dient die Oberfläche, die entweder durch Adsorption von Stickstoff (ISO 5794/1, Annex D) oder von gummitecnisch größerer Relevanz durch Adsorption  
10 von CTAB gemäß ASTM D 3765-92 bestimmt wird. Unter Bezugnahme auf die zu erhaltenden gummitecnischen Daten werden Fällungskieselsäuren gemäß ISO 5794/1 in sechs Oberflächenklassen eingeteilt.

In der Reifenanwendung werden jedoch nahezu ausschließlich Fällungskieselsäuren mit CTAB-Oberflächen zwischen 100 und 200 m<sup>2</sup>/g eingesetzt.

15 (US-Patent 5,227,425)

S. Wolff: The Influence of Fillers on Rolling Resistance presented at the 129<sup>th</sup> Meeting of the Rubber Division American Chemical Society New York N.Y., April 8-11, 1986).

Dies liegt darin begründet, daß Fällungskieselsäuren in der Reifenanwendung hohe Festigkeitswerte sowie insbesondere im Laufflächenbereich einen guten Abriebwiderstand besitzen müssen. Dies wird nur durch den Einsatz von  
20 Fällungskieselsäuren mit diesem oben genannten Oberflächenbereich gewährleistet. Fällungskieselsäuren mit CTAB-Oberflächen >200 m<sup>2</sup>/g werden heute hingegen nahezu nicht verwendet. Jedoch gerade diese Fällungskieselsäuren sollten sich durch einen besonders guten Abriebwiderstand auszeichnen und daher in der praktischen Reifenanwendung von besonderem Interesse sein. Der wesentliche Grund für ihren Nichteinsatz liegt in der Tatsache begründet,  
25 daß sich Fällungskieselsäuren mit steigender Oberfläche extrem schlecht in der Gummimischung verteilen (dispergieren) lassen. Diese schlechte Verteilbarkeit führt dann dazu, daß diese Produkte nicht das von ihnen erwartete Wertebild ergeben und somit keine Vorteile, zum Teil sogar Nachteile, gegenüber den heute eingesetzten Reifenfällungskieselsäuren erzielen.

Der Grund für diese schlechte Dispersion hochoberflächiger Fällungskieselsäuren liegt in einer weiteren wichtigen  
30 Eigenschaft der Fällungskieselsäure, und zwar ihrer Struktur (gemessen mittels DBP-Absorption gemäß ASTM D 2414). Besonders wichtig ist jedoch ihre Makroporengrößenverteilung (gemessen mittels Hg-Porosimetrie gemäß DIN 66 133) und ihre Veränderung mit der Oberfläche.

(U. Görl, R. Rausch, H. Esch, R. Kuhlmann: Kieselsäurestruktur und ihr Einfluß auf das gummitecnische Wertebild. Vortrag, gehalten anlässlich der Deutschen Kautschuk-Tagung in Stuttgart, Juni 1994).

35 Mit anderen Worten, die Makroporengrößenverteilung nimmt in der Regel mit steigender Oberfläche ab, wenn es nicht gelingt, durch geeignete fälltechnische Maßnahmen bei der Herstellung der Fällungskieselsäure bei gleicher Oberfläche zusätzlich größere Poren zu erzeugen.

Insbesondere Fällungskieselsäuren mit CTAB-Oberflächen >220 m<sup>2</sup>/g bedürfen besonderer fälltechnischer Maßnahmen, um trotz der hohen Oberfläche noch genügend große Makroporen und damit gutes Dispersionsverhalten zu  
40 besitzen.

Es ist bekannt, Fällungskieselsäure mit den physikalischchemischen Parametern:

BET-Oberfläche	35 bis 350 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche	0,8 bis 1,1
Porenvolumen PV	1,6 bis 3,4 ml/g
Silanolgruppendichte (V <sub>2</sub> = Verbrauch an NaOH)	6 bis 20 ml
Mittlere Aggregatgröße	250 bis 1500 nm
CTAB-Oberfläche	30 bis 350 m <sup>2</sup> /g
DBP-Zahl	150 bis 300 ml/100 g
V <sub>2</sub> /V <sub>1</sub> nach Hg-Porosimetrie	0,19 bis 0,46
vorzugsweise	0,20 bis 0,23
DBP/CTAB	1,2 bis 2,4

in Kautschukmischungen einzusetzen (DE-A 44 27 137).

Die Aufgabe der Erfindung ist somit die Herstellung und Charakterisierung von Fällungskieselsäuren mit CTAB-Oberflächen  $>200 \text{ m}^2/\text{g}$ , die sich durch besonders hohe Makroporengrößenverteilung und damit durch besonders gute Dispersion in der Gummimischung auszeichnen.

Gegenstand der Erfindung sind Fällungskieselsäuren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765-92) von 200 bis  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , eine DBP-Zahl (gemäß ASTM D 2414) zwischen 230 und  $380 \text{ ml}/100\text{g}$ , eine Silanolgruppendichte ( $V_2$ -Verbrauch an NaOH) von 20 bis 30 ml und eine für den jeweiligen Oberflächenbereich typische, mittels Hg-Porosimetrie (DIN 66 133) zu ermittelnde Makroporengrößenverteilung für bestimmte Porengrößenintervalle (inkrementelle Auftragsweise) wie folgt aufweisen:

	Oberflächenbereich CTAB: 200-250 $\text{m}^2/\text{g}$	Oberflächenbereich CTAB: 250-300 $\text{m}^2/\text{g}$	Oberflächenbereich CTAB: 300-400 $\text{m}^2/\text{g}$
Porengrößenintervall [nm]	Hg-Verbrauch ml/g Kieselsäure		
10 - 20	0,27 - 0,49	0,35 - 0,50	0,32 - 0,42
20 - 30	0,22 - 0,32	0,15 - 0,30	0,17 - 0,22
30 - 40	0,15 - 0,21	0,12 - 0,17	0,12 - 0,15
40 - 50	0,11 - 0,16	0,09 - 0,12	0,08 - 0,11
50 - 60	0,08 - 0,12	0,06 - 0,10	0,06 - 0,09

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäuren gemäß Anspruch 1, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in eine auf 30 bis  $90^\circ\text{C}$ , vorzugsweise auf 50 bis  $80^\circ\text{C}$ , erwärmte Vorlage aus Wasser, die unter Zusatz von geringen Mengen an Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5 bis 5,9 eingestellt ist, unter Konstanthalten des pH-Wertes von 5,0 bis 5,9 durch gleichzeitigen Zulauf von Alkalisilikatlösung und Schwefelsäure, unter anhaltendem Scheren während der gesamten Fällzeit, durch 30 bis 120-minütige Unterbrechung der Fällung, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 bis  $60 \text{ g/l}$  durchführt, die Fällungskieselsäuresuspension filtriert, wäscht und den Filterkuchen einer Kurztrocknung unterzieht, gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vulkanisierbare Kautschukmischungen bzw. die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren in vulkanisierbaren Kautschukmischungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß diese Mischungen 5 bis 100 Teile, insbesondere 15 bis 60 Teile der Kieselsäuren, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, enthalten. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können dabei der Mischung als Pulver oder in staubarmer Form, z.B. als Granulat oder Mikroporen, in der in der Gummiindustrie üblichen Art und Weise auf einem Knetter oder auf der Walze der Gummimischung zugefügt werden. Verwendet werden können auch Polymerbatches, Ballen oder Pulver, bei denen die erfindungsgemäßen Kieselsäuren während der Herstellung der Kautschukmischung eingebracht werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind erfindungsgemäße Fällungskieselsäuren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß auf ihren Oberflächen mit Organosilanen der Formeln I bis III



oder



oder



modifiziert werden, wobei bedeuten:

B:  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NH}_2$  (wenn  $q = 1$ ) oder  $-\text{S}_x$  (wenn  $q = 2$ ),

R und  $\text{R}^1$ : eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und  $\text{R}^1$  jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

- n: 0; 1 oder 2,
- Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- 5 m: 0 oder 1,
- Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,
- p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
- 10 x: eine Zahl von 2 bis 8,
- Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
- 15 Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Die auf der Oberfläche mit Organosilanen modifizierten Fällungskieselsäuren können hergestellt werden, indem man die Fällungskieselsäuren mit den Organosilanen in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, behandelt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Organosilan Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfan oder eine feste Darreichungsform, zum Beispiel in einem Gemisch mit Industrieruß, eingesetzt werden.

Die Zugabe eines oder mehrerer Silane kann zum einen gleichzeitig zusammen mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren zur Kautschukmischung erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Silan während des Mischprozesses bei erhöhten Temperaturen erfolgt. Zum anderen kann die Zugabe der Silane zu der Fällungskieselsäure/Kautschukmischung in der Weise erfolgen, daß man die Fällungskieselsäure vor der Zugabe zur Kautschukmischung mit einem oder mehreren Silanen behandelt und die vormodifizierte Kieselsäure zur Kautschukmischung hinzugibt. Eine derartige Maßnahme kann analog zur Verfahrensweise gemäß DE-A 40 04 781 erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Kautschukmischungen und/oder Vulkanisate, die die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren, die gegebenenfalls mit Organosilanen modifiziert sind, enthalten. Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren können dabei in allen mit Beschleuniger/Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbaren Kautschukarten, wie in DIN/ISO 1629 aufgelistet, eingesetzt werden. Zu nennen wären hierbei zum Beispiel Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckte oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butadien-Acrylnitrilkautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage:

Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

Ebenso bekannt sind die üblichen weiteren Bestandteile wie Gummiruße, natürliche Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Aktivatoren, Pigmente, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel in den üblichen Dosierungen.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren, mit und ohne Silan, finden Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Reifen, Fördergurte, Dichtungen, Keilriemen, Schläuche, Schuhsohlen etc.

## Beispiele

In den Beispielen eingesetzte Prüfverfahren sind:

# EP 0 745 558 A2

Rauhigkeitsfaktor $F^2H$	ASTM D 2663-89
ML (1+4)	DIN 53 523/524
Zugfestigkeit	DIN 53 504
Modul 300 %	DIN 53 504
Bruchdehnung	DIN 53 504
Shore-A-Härte	DIN 53 505
DIN-Abrieb	DIN 53 516
MTS-Daten	DIN 53 513
Weiterreißwiderstand	DIN 53 507

In den Anwendungsbeispielen eingesetzte Einsatzstoffe sind:

Handelsname	Beschreibung/Firma
Buna VSL 1954/S 25	Styrol-Butadien-Kautschuk, hergestellt nach dem Lösungspolymerisationsverfahren (Bayer AG).
Buna CB 11 S	Butadienkautschuk (Bayer AG).
Protector G 35	Ozonschutzwachs (Fuller).
X 50-S	Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan/N 330 50 : 50-Abmischung (Degussa AG).

Die Silanolgruppendichte wird bestimmt nach G. W. Sears, Analytical Chemistry, 12., 1982 - 83 (1956).  
Bestimmung der Makroporengrößenverteilung mittels Hg- porosimetrie

Verfahren: DIN 66 133

Gerät: Autopore II 9220 (Micromeritics GmbH)

Probenvorbereitung: - Vortrocknung der Probe 15 h/100 °C  
- Abkühlen auf Raumtemperatur im Exsikkator  
- Überführen der Probe (0,05-0,1 g) in Penetrometer

Geräteparameter: - Druckbereich 4 kPa - 200 MPa (53 Meßpunkte)  
- Kontaktwinkel 140°  
- Hg-Oberflächenspannung 0,48 N/m

Bestimmung der Dispersion mittels Rauhigkeitsmessung der Vulkanisatoberfläche

Verfahren: ASTM D 2663-89

Gerät: Surfanalyzer

Vorgehensweise: Mittels einer sich über eine frisch angeschnittene Vulkanisatoberfläche bewegendes Diamantnadel wird die Oberflächenrauhigkeit bestimmt und die Werte nach elektronischer Aufbereitung in Form eines Rauhigkeitsfaktors berechnet. Dieser Faktor setzt sich dabei aus der Anzahl der Signale (F) und deren Intensität (H) wie folgt zusammen:

Oberflächenrauhigkeitsfaktor =  $F^2H$

Die Interpretation dieses Faktors sagt aus, daß sich die Dispersion von Füllstoffen in der Polymermatrix umso günstiger darstellt, je niedriger dieser Faktor ist.

**Beispiel 1:**

Herstellung und Charakterisierung von erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren im CTAB-Oberflächenbereich von 200 - 250 m<sup>2</sup>/g

In einem Bottich, der mit einem Ekato-Scheibenrührer und mit einem MIG-Rührwerk der Fa. Ekato ausgerüstet ist, werden unter Rühren 50 m<sup>3</sup> heißes Wasser und so viel handelsübliche Schwefelsäure (96 %ig) vorgelegt, bis pH 5,5 erreicht ist. Unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur von 78 °C und pH 5,5 werden gleichzeitig 7,6 m<sup>3</sup>/h handelsübliche Natronwasserglaslösung (Gewichtsmodul 3,42, Dichte 1,348) und 0,7 m<sup>3</sup>/h Schwefelsäure (96 %ig) in 70 Minuten zugegeben. Während der gesamten Fällzeit ist der Ekato-Scheibenrührer SR (Durchmesser 320 mm, 6 Blätter, 740 U/min) in Betrieb. Nach 12 Minuten wird die Zugabe der Edukte Natronwasserglaslösung und Schwefelsäure für 80 Minuten unterbrochen. Auch während dieser Unterbrechungszeit werden die beiden Rührwerke in Betrieb gehalten. Die Fällungskieselsäure wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und der Filterkuchen einer Sprühtrocknung oder Spinflashtrocknung unterzogen und gegebenenfalls trocken zwischen zwei Walzen granuliert.

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure besitzt eine CTAB-Oberfläche von 206 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Zahl von 298 ml/100g sowie eine Silanolgruppendifferenz ( $V_2$ ) von 20,5 ml. Die Makroporengrößenverteilung stellt sich wie folgt dar:

Makroporengrößenintervall [nm]	Hg-Verbrauch ml/g Kieselsäure
10 - 20	0,29
20 - 30	0,24
30 - 40	0,19
40 - 50	0,15
50 - 60	0,11

**Beispiel 2:**

In einem Bottich, der mit einem Ekato-Scheibenrührer und mit einem MIG-Rührwerk der Fa. Ekato ausgerüstet ist, werden unter Rühren 50 m<sup>3</sup> heißes Wasser und so viel handelsübliche Schwefelsäure (96 %ig) vorgelegt, bis pH 5,5 erreicht ist. Unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur von 78 °C und pH 5,5 werden gleichzeitig 7,6 m<sup>3</sup>/h handelsübliche Natronwasserglaslösung (Gewichtsmodul 3,42, Dichte 1,348) und 0,7 m<sup>3</sup>/h Schwefelsäure (96 %ig) in 56 Minuten zugegeben. Während der gesamten Fällzeit ist der Ekato-Scheibenrührer SR (Durchmesser 320 mm, 6 Blätter, 740 U/min) in Betrieb. Nach 12 Minuten wird die Zugabe der Edukte Natronwasserglaslösung und Schwefelsäure für 80 Minuten unterbrochen. Auch während dieser Unterbrechungszeit werden die beiden Rührwerke in Betrieb gehalten. Die Fällungskieselsäure wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und der Filterkuchen einer Sprühtrocknung oder Spinflashtrocknung unterzogen und gegebenenfalls trocken zwischen zwei Walzen granuliert.

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure besitzt eine CTAB-Oberfläche von 240 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Zahl von 314 ml/100g sowie eine Silanolgruppendifferenz ( $V_2$ ) von 21,0 ml. Die Makroporengrößenverteilung stellt sich wie folgt dar:

Makroporengrößenintervall [nm]	Hg-Verbrauch ml/g Kieselsäure
10 - 20	0,48
20 - 30	0,30
30 - 40	0,16
40 - 50	0,13
50 - 60	0,09

**Beispiel 3:**

Herstellung und Charakterisierung einer erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure im CTAB-Oberflächenbereich von 250 - 300 m<sup>2</sup>/g

In einem Bottich, der mit einem Ekato-Scheibenrührer und mit einem MIG-Rührwerk der Fa. Ekato ausgerüstet ist, werden unter Rühren 57 m<sup>3</sup> heißes Wasser und so viel handelsübliche Schwefelsäure (96 %ig) vorgelegt, bis pH 5,5 erreicht ist. Unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur von 55 °C und pH 5,5 werden gleichzeitig 8,2 m<sup>3</sup>/h handelsübliche Natronwasserglaslösung (Gewichtsmodul 3,42, Dichte 1,348) und 0,75 m<sup>3</sup>/h Schwefelsäure (96 %ig) in 56 Minuten zugegeben. Während der gesamten Fällzeit ist der Ekato-Scheibenrührer SR (Durchmesser 320 mm, 6 Blätter, 740 U/min) in Betrieb. Nach 13 Minuten wird die Zugabe der Edukte Natronwasserglaslösung und Schwefelsäure für 90 Minuten unterbrochen. Auch während dieser Unterbrechungszeit werden die beiden Rührwerke in Betrieb gehalten. Die Fällungskieselsäure wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und der Filterkuchen einer Sprühtrocknung oder Spinflashtrocknung unterzogen und gegebenenfalls trocken zwischen zwei Walzen granuliert.

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure besitzt eine CTAB-Oberfläche von 283 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Zahl von 349 ml/100g sowie eine Silanolgruppendichte (V<sub>2</sub>) von 24,0 ml. Die Makroporengrößenverteilung stellt sich wie folgt dar:

Makroporengrößenintervall [nm]	Hg-Verbrauch ml/g Kieselsäure
10 - 20	0,42
20 - 30	0,22
30 - 40	0,14
40 - 50	0,10
50 - 60	0,07

**Beispiel 4:**

Herstellung und Charakterisierung einer erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure im CTAB-Oberflächenbereich von 300 - 400 m<sup>2</sup>/g

In einem Bottich, der mit einem Ekato-Scheibenrührer und mit einem MIG-Rührwerk der Fa. Ekato ausgerüstet ist, werden unter Rühren 57 m<sup>3</sup> heißes Wasser und so viel handelsübliche Schwefelsäure (96 %ig) vorgelegt, bis pH 5,5 erreicht ist. Unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur von 50 °C und pH 5,5 werden gleichzeitig 8,2 m<sup>3</sup>/h handelsübliche Natronwasserglaslösung (Gewichtsmodul 3,42, Dichte 1,348) und 0,75 m<sup>3</sup>/h Schwefelsäure (96 %ig) in 56 Minuten zugegeben. Während der gesamten Fällzeit ist der Ekato-Scheibenrührer SR (Durchmesser 320 mm, 6 Blätter, 740 U/min) in Betrieb. Nach 13 Minuten wird die Zugabe der Edukte Natronwasserglaslösung und Schwefelsäure für 90 Minuten unterbrochen. Auch während dieser Unterbrechungszeit werden die beiden Rührwerke in Betrieb gehalten. Die Fällungskieselsäure wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und der Filterkuchen einer Sprühtrocknung oder Spinflashtrocknung unterzogen und gegebenenfalls trocken zwischen zwei Walzen granuliert.

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure besitzt eine CTAB-Oberfläche von 360 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Zahl von 350 ml/100 g sowie eine Silanolgruppendichte (V<sub>2</sub>) von 29,0 ml. Die Makroporengrößenverteilung stellt sich wie folgt dar:

Makroporengrößenintervall [nm]	Hg-Verbrauch ml/g Kieselsäure
10 - 20	0,35
20 - 30	0,19
30 - 40	0,13
40 - 50	0,11
50 - 60	0,09

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der gemäß den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Fällungskieselsäuregranu-



late sind wie folgt:

Beispiel	1	2	3	4
Feuchte %	4,8	5,5	5,0	5,2
N <sub>2</sub> -Oberfläche (BET) m <sup>2</sup> /g	275	290	413	522
Stampfdichte g/l	246	270	234	220
DBP-Aufnahme g/100 g	194	198	226	236
-am Originalmaterial-ALPINE-Siebrückstand > 63 µm	89	93	83	85

### Beispiel 5:

Fällungskieselsäuren in einer NR-LKW-Laufflächenmischung

Rezeptur	1	2	3	4	5
	(Standard)				
RSS 1	100	100	100	100	100
N 220	50	-	-	-	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 1	-	38	-	-	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 2	-	-	35	-	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 3	-	-	-	32	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 4	-	-	-	-	32
ZnO RS	4	4	4	4	4
Stearinsäure	2	2	2	2	2
6PPD	2	2	2	2	2
TMQ	1	1	1	1	1
Protector G 35	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
X 50-S	-	19	19	19	19
TBBS	1,2	-	-	-	-
DPG	-	0,75	0,75	0,75	0,75
CBS	-	1,45	1,45	1,45	1,45
Schwefel	1,2	1,7	1,7	1,7	1,7

Mischvorschrift:

Mischer: GK 1,6 N

### Stufe 1

Friktion: 1:1,1

Drehzahl: 70

Füllgrad: 0,7

# EP 0 745 558 A2

Mischzeit	Mischung 1	Mischung 2 - 5
0 - 1'	Polymer	Polym r
1 - 2'	½ N 220, ZnO, Stearinsäure, Protector G 35	½ Kieselsäure, ZnO, Stearinsäure, Protector G 35
2 - 3'	½ N 220 6PPD + TMQ	½ Kieselsäure, 6PPD + TMQ
3 - 4,5'	Mischen + Ausstoßen	Mischen + Ausstoßen
Ausstoßtemperatur: 155 °C		

## Stufe 2

Friktion: 1:1,1  
Drehzahl: 70  
Füllgrad: 0,68

Mischzeit	Mischung 1	Mischung 2 - 5
0 - 4'	Batch Stufe 1	Batch Stufe 1, X 50-S
4'	Ausstoßen	
Ausstoßtemperatur: 160 °C		

## Stufe 3

Friktion: 1:1,1  
Drehzahl: 40  
Füllgrad: 0,65

Mischzeit	1	2
0 - 1,5'	Batch Stufe 2 TBBS, Schwefel	Batch Stufe 2 CBS, DPG, Schwefel
1,5'	Ausstoßen	
Ausstoßtemperatur: ~90 °C		

Vulkanisatdaten: 150 °C/t<sub>95%</sub>

# EP 0 745 558 A2

Mischung	1	2	3	4	5
	(Standard)	Fällungskieselsäure nach Beispiel 1	Fällungskieselsäure nach Beispiel 2	Fällungskieselsäure nach Beispiel 3	Fällungskieselsäure nach Beispiel 4
Vulkanisationszeit [min]	20	35	35	35	40
F <sup>2</sup> H (Dispersion)	13897	10327	6688	12130	13472
ML (1+4)	71	71	68	71	68
Zugfestigkeit [MPa]	25,0	23,6	25,9	23,4	25,9
Modul 300 % [MPa]	11,7	12,5	12,0	11,2	10,9
Shore-A-Härte	66	69	69	68	64
DIN-Abrieb [mm <sup>3</sup> ]	98	103	91	103	89
Weiterreißwiderstand [N/mm]	26	25	28	30	34
MTS					
tan δ (60 °C)	0,133	0,069	0,068	0,073	0,065

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren führt bei nahezu Härte- und Abriebsgleichheit zu einem deutlich niedrigeren tan δ (60 °C)-Wert, wodurch sich der Rollwiderstand und damit der Benzinverbrauch gegenüber einer Standard-LKW-Laufflächenmischung deutlich reduzieren läßt.

Die Dispersion, gemessen mittels Rauigkeitsmessung, liegt trotz der hohen Oberfläche der Fällungskieselsäuren im Bereich des Ruß-Standards.

## Beispiel 6:

Fällungskieselsäuren in einer NR/BR-LKW-Laufflächenmischung

Rezeptur	1	2	3	4	5
	(Standard)				
RSS 1	100	75	75	75	75
Buna CB 11S	-	25	25	25	25
N 220	50	-	-	-	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 1	-	38	-	-	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 2	-	-	35	-	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 3	-	-	-	32	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 4	-	-	-	-	32
ZnO RS	4	4	4	4	4
Stearinsäure	2	2	2	2	2
6PPD	2	2	2	2	2
TMQ	1	1	1	1	1
Protector G 35	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
X 50-S	-	19	19	19	19
TBBS	1,2	-	-	-	-
DPG	-	0,75	0,75	0,75	0,75
CBS	-	2	2	2	2
Schwefel	1,2	1,7	1,7	1,7	1,7

Mischvorschrift: siehe Beispiel 5

Vulkanisatdaten: 150 °C/t<sub>95%</sub>

Mischung	1	2	3	4	5
	(Standard)	Fällungskiesel- säure nach Beispiel 1	Fällungskiesel- säure nach Beispiel 2	Fällungskiesel- säure nach Beispiel 3	Fällungskiesel- säure nach Beispiel 4
Vulkanisationszeit [min]	20	30	30	30	30
F <sup>2</sup> H (Dispersion)	14721	12398	12321	14098	10876
ML (1+4)	72	79	84	84	87
Zugfestigkeit [MPa]	25,7	22,3	22,6	22,9	20,7
Modul 300 % [MPa]	11,7	13,6	12,5	12,2	11,5
Bruchdehnung [%]	540	430	450	470	457
Shore-A-Härte	67	71	70	70	69
DIN-Abrieb [mm <sup>3</sup> ]	95	70	73	83	70
MTS					
tan δ (60 °C)	0,150	0,063	0,063	0,062	0,062

## EP 0 745 558 A2

Die Mischungen der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren zeigen bei nahezu identischen Werten für Härte und Modul eine exzellente Dispersion, einen guten Abriebwiderstand und einen sehr niedrigen  $\tan \delta$  (60 °C)-Wert (= Rollwiderstand).

### 5 Beispiel 7:

Fällungskieselsäuren in einer NR/S-SBR-Lauflächenmischung

Rezeptur	1	2	3	4	5
	(Standard)				
RSS 1	100	75	75	75	75
Buna VSL 1954/s 25	-	25	25	25	25
N 220	50	-	-	-	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 1	-	38	-	-	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 2	-	-	35	-	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 3	-	-	-	32	-
Fällungskieselsäure nach Beispiel 4	-	-	-	-	32
ZnO RS	4	4	4	4	4
Stearinsäure	2	2	2	2	2
6PPD	2	2	2	2	2
TMQ	1	1	1	1	1
Protector G 35	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
X 50-S	-	19	19	19	19
TBBS	1,2	-	-	-	-
DPG	-	0,75	0,75	0,75	0,75
CBS	-	2	2	2	2
Schwefel	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3

Mischvorschrift: siehe Beispiel 5

Vulkanisatdaten: 150 °C/t<sub>95%</sub>

Mischung	1	2	3	4	5
	(Standard)	Fällungskieselsäure nach Beispiel 1	Fällungskieselsäure nach Beispiel 2	Fällungskieselsäure nach Beispiel 3	Fällungskieselsäure nach Beispiel 4
Vulkanisationszeit [min]	20	25	25	25	25
F <sup>2</sup> H (Dispersion)	12738	17520	20196	27299	17226
ML (1+4)	71	71	68	71	71
Zugfestigkeit [MPa]	24,7	18,6	21,3	20,3	20,3
Modul 300 % [MPa]	11,4	15,1	13,4	11,8	10,6
Bruchdehnung [%]	530	360	430	450	471
Shore-A-Härte	66	71	69	67	66
DIN-Abrieb [mm <sup>3</sup> ]	110	106	107	110	115
MTS					
tan $\delta$ (0 °C)	0,260	0,270	0,264	0,256	0,265 (0,165)
tan $\delta$ (60 °C)	0,133	0,073	0,082	0,082	0,080

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren läßt sich bei exzellenter Dispersion und vergleichbarem Abrieb gegenüber der Standardmischung sowohl der tan  $\delta$  (0 °C) (= Naßrutschfestigkeit) verbessern als auch der Rollwiderstand [tan  $\delta$  (60 °C)] reduzieren.

#### Patentansprüche

1. Fällungskieselsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765-92) von 200 bis 400 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Zahl (gemäß ASTM D 2414) zwischen 230 und 380 ml/100g als Pulver und 180 - 250 g/100 g als Granulat, eine Silanolgruppendichte (V<sub>2</sub>-Verbrauch an NaOH) von 20 bis 30 ml und eine für den jeweiligen Oberflächenbereich typische, mittels Hg-Porosimetrie (DIN 66 133) zu ermittelnde Makroporengrößenverteilung für bestimmte Porengrößenintervalle (inkrementelle Auftragsweise) wie folgt aufweisen:

	Oberflächenbereich CTAB: 200-250 m <sup>2</sup> /g	Oberflächenbereich CTAB: 250-300 m <sup>2</sup> /g	Oberflächenbereich CTAB: 300-400 m <sup>2</sup> /g
Porengrößenintervall [nm]	Hg-Verbrauch ml/g Kieselsäure		
10 - 20	0,27 - 0,49	0,35 - 0,50	0,32 - 0,42
20 - 30	0,22 - 0,32	0,15 - 0,30	0,17 - 0,22
30 - 40	0,15 - 0,21	0,12 - 0,17	0,12 - 0,15
40 - 50	0,11 - 0,16	0,09 - 0,12	0,08 - 0,11
50 - 60	0,08 - 0,12	0,06 - 0,10	0,06 - 0,09

2. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäuren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine auf 30 bis 90 °C, vorzugsweise auf 50 bis 80 °C, erwärmte Vorlage aus Wasser, die unter Zusatz von geringen Mengen an Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5 bis 5,9 eingestellt ist, unter Konstanthalten des pH-Wertes von 5,0 bis 5,9 durch gleichzeitigen Zulauf von Alkalisilikatlösung und Schwefelsäure, unter anhaltendem Scheren während der gesamten Fällzeit, durch 30 bis 120-minütige Unterbrechung der Fällung, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 bis 60 g/l durchführt, die Fällungskieselsäuresuspension filtriert, wäscht und den Filterkuchen einer Kurzzeit Trocknung unterzieht, gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

3. Vulkanisierbare Kautschukmischungen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Mischungen 5 bis 100 Teile, insbesondere 15 bis 60 Teile der Fällungskieselsäuren gemäß Anspruch 1, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, enthalten.

4. Fällungskieselsäuren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf ihren Oberflächen mit Organosilanen der Formeln I bis III



oder



oder



modifiziert werden, wobei bedeuten:

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder -S<sub>x</sub>- (wenn q = 2).

R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,

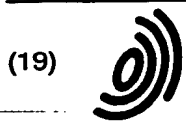
p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

5. Kautschukmischungen und/oder Vulkanisate, die die Fällungskieselsäuren gemäß Anspruch 1, die gegebenenfalls mit Organosilanen modifiziert sind, enthalten.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 745 558 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
04.06.1997 Patentblatt 1997/23

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C01B 33/193, C08K 3/36,  
C08L 21/00, C09C 1/30

(43) Veröffentlichungstag A2:  
04.12.1996 Patentblatt 1996/49

(21) Anmeldenummer: 96108371.4

(22) Anmeldetag: 25.05.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FI FR GB IT LU NL

(30) Priorität: 01.06.1995 DE 19520126  
27.04.1996 DE 19617039

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

- Görl, Udo, Dr.  
53332 Bornheim (DE)
- Hunsche, Andrea  
50226 Frechen (DE)
- Kuhlmann, Robert  
50374 Erftstadt (DE)
- Siray, Mustafa, Dr.  
53127 Bonn (DE)
- Esch, Heinz  
53117 Bonn (DE)

(54) Fällungskieselsäuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung in vulkanisierbaren Kautschukmischungen

(57) Fällungskieselsäuren, die CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765-92) von 200 bis 400 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Zahl (gemäß ASTM D 2414) zwischen 230 und 380 ml/100g als Pulver und 180 - 250 g/100 g als Granulat, eine Silanolgruppen-dichte (V<sub>2</sub>-Verbrauch an NaOH) von 20 bis 30 ml und eine für den jeweiligen Oberflächenbereich typische, mittels Hg-Porosimetrie (DIN 66 133) zu ermittelnde Makroporengrößenverteilung für bestimmte Porengrößenintervalle (inkrementelle Auftragungsweise) wie folgt aufweisen:

	Oberflächenbereich CTAB: 200-250 m <sup>2</sup> /g	Oberflächenbereich CTAB: 250-300 m <sup>2</sup> /g	Oberflächenbereich CTAB: 300-400 m <sup>2</sup> /g
Porengrößenintervall [nm]	Hg-Verbrauch ml/g Kieselsäure		
10 - 20	0,27 - 0,49	0,35 - 0,50	0,32 - 0,42
20 - 30	0,22 - 0,32	0,15 - 0,30	0,17 - 0,22
30 - 40	0,15 - 0,21	0,12 - 0,17	0,12 - 0,15
40 - 50	0,11 - 0,16	0,09 - 0,12	0,08 - 0,11
50 - 60	0,08 - 0,12	0,06 - 0,10	0,06 - 0,09

Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäuren, worin man in eine auf 30 bis 90°C, vorzugsweise auf 50 bis 80°C, erwärmte Vorlage aus Wasser, die unter Zusatz von geringen Mengen an Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5 bis 5,9 eingestellt ist, unter Konstanthalten des pH-Wertes von 5,0 bis 5,9 durch gleichzeitigen Zulauf von Alkalisilikatlösung und Schwefelsäure, unter anhaltendem Scheren während der gesamten Fällzeit, durch 30 bis 120-minütige Unterbrechung der Fällung, die Umstetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 bis 60 g/l durchführt, die Fällungskieselsäuresuspension filtriert, wäscht und den Filterkuchen einer Kurztrocknung unterzieht, gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

Verwendung in vulkanisierbaren Kautschukmischungen Verwendung der gegebenenfalls mit Organosilanen modi-



**EP 0 745 558 A3**

fizierten Fällungskieselsäuren in Kautschukmischungen und/oder Vulkanisaten.

---



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 10 8371

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 157 703 A (RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE) * Anspruch 1 * * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 5 * * Seite 8 *	1	C01B33/193 C08K3/36 C08L21/00 C09C1/30
A	EP 0 647 591 A (DEGUSSA AG)		
D,A	& DE 44 27 137 A		
A	EP 0 501 227 A (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN & CIE)		
D,A	& US 5 227 425 A		
D,A	GÖRL U ET AL: "KIESELSÄURESTRUKTUR UND DEREN EINFLUSS AUF DAS GUMMITECHNISCHE WERTEBILD" 29. Juni 1994, DEUTSCHE KAUTSCHUK TAGUNG, SEITE 47 - 50 XP000577803 * das ganze Dokument *	1	
A	EP 0 078 909 A (DEGUSSA AG) * Anspruch 2 *	2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	EP 0 442 143 A (DEGUSSA AG) * Ansprüche 1-3 *	4,5	C01B
D,A	& DE 40 04 781 A		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. März 1997	
		Prüfer Brebion, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 150 (03.92) (PM/CU)